

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-071035

(43)Date of publication of application : 18.03.1997

(51)Int.Cl.

B41M 5/00
D21H 19/38

(21)Application number : 07-228992

(71)Applicant : OJI PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 06.09.1995

(72)Inventor : IKEZAWA HIDEO
EISAKI SHINICHI

(54) INK JET RECORDING SHEET AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet recording sheet provided with a specular highly glossy surface and having superior ink absorbability, water resistance and recording clarity.

SOLUTION: A layer coated with a coating material containing a pigment and an electron radiation curing type resin in the range of weight ratio of 95/5-70/30 and dried thereon is formed between a smooth molded surface and a sheet-shaped substrate, and the electron radiation is emitted in the state that the layer is pressed to the smooth molded surface to form an ink receptive layer, and the layer is released from the molded surface. The pigment contains at least one kind of pigments selected out of non-crystalline silica, alumina and pseudo-boemite, and electron radiation cured type resin contains the electron radiation curing type resin of aqueous emulsion type.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-71035

(43) 公開日 平成9年(1997)3月18日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	P I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/06			B 4 1 M 5/00	B
D 2 1 H 19/38			D 2 1 H 1/22	B

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平7-228992	(71) 出願人	000122296 王子製紙株式会社 東京都中央区銀座4丁目7番5号
(22) 出願日	平成7年(1995)9月6日	(72) 発明者	池沢 秀男 東京都江東区東横1丁目10番6号 新王子 製紙株式会社東京商品研究所内
		(72) 発明者	永崎 伸一 東京都江東区東横1丁目10番6号 新王子 製紙株式会社東京商品研究所内

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用シート及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 鏡面状の高光沢表面を有し、インク吸収性、耐水性および記録の鮮明性が優れたインクジェット記録用シートを提供する。

【解決手段】 平滑な成型面とシート状支持体間に、顔料と電子線硬化型樹脂を重量比で95/5〜70/30の範囲で含有する塗料を塗布・乾燥した層を設け、その層を平滑な成型面に押し当てた状態で電子線を照射してインク受容層を形成し、前記成型面から剥離してなるインクジェット記録用シートであり、且つ前記顔料が非結晶性シリカ、アルミナ、擬ペーナイトから選ばれる少なくとも1種の顔料を含み、前記電子線硬化型樹脂が水性エマルジョンタイプの電子線硬化型樹脂を含有するインクジェット記録用シート。

(2)

特開平9-71035

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平滑な成型面とシート状支持体間に、顔料と電子線硬化型樹脂を重量比で95/5～70/30の範囲で含有する塗料を塗布・乾燥した層を設け、その層を平滑な成型面に押し当てた状態で電子線を照射してインク受容層を形成し、前記成型面から剥離してなるインクジェット記録用シートであり、且つ前記顔料が非結晶性シリカ、アルミナ、炭ペーナイトから選ばれる少なくとも1種の顔料を含み、前記電子線硬化型樹脂が水性エマルジョンタイプの電子線硬化型樹脂を含有するインクジェット記録用シート。

【請求項2】 シート状支持体とインク受容層の間に下塗り層を有し、下塗り層が、電子線硬化型樹脂含有層を電子線により硬化されてなる層である請求項1記載のインクジェット記録用シート。

【請求項3】 平滑な成型面とシート状支持体間に、顔料と電子線硬化型樹脂を重量比で95/5～70/30の範囲で含有する塗料を塗布・乾燥した層を設け、その層を平滑な成型面に押し当てた状態で電子線を照射してインク受容層を形成し、前記成型面から剥離するインクジェット記録用シートの製造方法であり、且つ前記顔料が非結晶性シリカ、アルミナ、炭ペーナイトから選ばれる少なくとも1種の顔料を含み、前記電子線硬化型樹脂が水性エマルジョンタイプの電子線硬化型樹脂を含有するインクジェット記録用シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はインクジェット記録用シートに関し、特に鏡面状の高い表面光沢と吸水性、耐水性及び鮮明で高精細な画像品質を有するインクジェット記録用シートとその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】水性インクを用いるインクジェット記録方式は、その普及に伴い、従来のオフィス等での書類のアウトプットとしての用途ばかりでなく、最近ではPOSシステム等への用途も拡大している。また、プリンターと記録用シート双方の急速な性能向上にともなう、プリント速度、解像度が著しく向上し、更に近年ではカラー化への市場の要請が高まっている。また広幅のカラー記録への対応も容易なことから、急速に用途拡大が進んでいる。記録用シートに関しては、インク吸収速度の向上、インク受容量の増加、ドット形状の均一性向上等の要望にこたえ、高解像度の優れた記録品質を得るために、基材表面にインク受容層を設けた塗工タイプの記録用シートが開発されている。

【0003】例えば、特開昭62-158084号公報には、微粒子合成シリカをインク受容層として用いた、高いインク吸収性、色再現性及び記録濃度を有するインクジェット記録用シートが開示されている。即ち、前記の要求特性に応じるために、微粒子合成シリカのよう

2

な吸収性の優れた白色顔料を主成分とする被覆層を、直接セルロースパルプを主成分とする紙シートの表面に設けた記録用シートであるが、紙シート上に微粒子合成シリカのような吸収性の優れた白色顔料を主成分とする被覆層を直接設けた場合、塗布量が少なく印字したドットのにじみが大きく、鮮明で精細な画像が得られないばかりでなく、裏抜け等の問題があった。塗布量を増やすことで、インクの裏抜けを防止する方法もあるが、ドットの広がりやを十分に抑えることはできなかった。更にこの方法では、高い光沢を有する記録用シートは得られなかった。

【0004】特開平1-97678号公報には、基材上に炭ペーナイトゾルを塗工した記録用シートが開示されている。この記録用シートは、鮮明な画像を得ることが可能であるが、良好な品質の画像を得るためには、炭ペーナイトゾルを多量に使用する必要があるが、炭ペーナイトゾルの濃度が低いために、多量に塗工することは困難であった。高い表面光沢を有するインクジェット記録用シートとしては、基材の一方の面にキャスト法によって顔料を含有する塗工層を設けたシートが開示されている（特開平5-59694号公報）。この方法によれば、従来の塗工方法に比べて表面光沢は向上するが、鏡面のような高光沢を有するシートを得るには不十分であり、インク受容層の耐水性も不十分であった。

【0005】インクジェット記録用シートに陽極性放射線による硬化技術を応用する試みとしては、透明な紫外線硬化させたカチオン性アクリル共重合体層とアニオン性アクリル共重合体層とを設けたシートがある（特開昭62-221591号公報）。しかし透明な記録用シートの製造は可能であるが、インクの吸収性が不十分であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、鏡面状の高光沢表面を有し、水性インクによるインクジェット方式のプリンターあるいはプロッターで記録を行った場合に、インク吸収性に優れ、ドット再現性が良好で、鮮明で高精細な高品位画像を高速度でプリントできるインクジェット記録用シートとその製造方法を提供すること。

【0007】本出願人は、先に、高平滑面上に塗工した塗料を電子線で硬化させた上塗り層に、シート上に塗工した下塗り層を重ね圧着後、再度電子線を照射して上塗り層と下塗り層を一体化し、次いで一体化した塗工層を高平滑面上から剥離することにより、高光沢面を有するインクジェット記録用シートが得られることを見出し、特許出願を行った（特開平6-172618）。この記録用シートは、高光沢面を有しており、鮮明な記録が可能である。しかしインク受容層に含有される顔料が30%未満と低いため、インクの吸収が遅く、インクの定着までに時間がかかるという問題があることが明らかになった。本発明者は、電子線硬化型の樹脂に、下記特定

(3)

特開平9-71035

3

の顔料を特定の範囲で配合することで、上記問題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は下記の態様を含む。

【1】 平滑な成型面とシート状支持体間に、顔料と電子線硬化型樹脂を重量比で95/5～70/30の範囲で含有する塗料を塗布・乾燥した層を設け、その層を平滑な成型面に押し当てた状態で電子線を照射してインク受容層を形成し、前記成型面から剥離してなるインクジェット記録用シートであり、且つ前記顔料が非結晶性シリカ、アルミナ、炭ペーナイトから選ばれる少なくとも1種の顔料を含み、前記電子線硬化型樹脂が水性エマルジョンタイプの電子線硬化型樹脂を含有するインクジェット記録用シート。

【0009】【2】 前記顔料が、平均粒径0.01～10μmの非結晶性シリカ、アルミナ、炭ペーナイトから選ばれる少なくとも1種を含む【1】記載のインクジェット記録用シート。

【3】 シート状支持体とインク受容層の間に下塗り層を有する【1】または【2】記載のインクジェット記録用シート。

【4】 下塗り層が、電子線硬化型樹脂含有層を電子線で硬化した層である【3】記載のインクジェット記録用シート。

【0010】【5】 水性エマルジョンタイプの電子線硬化型樹脂が分子内に2つ以下のエチレン性不飽和結合を有するアクリレート系またはメタクリレート系のオリゴマーである【1】、【2】または【3】記載のインクジェット記録用シート。

【0011】【6】 平滑な成型面とシート状支持体間に、顔料と電子線硬化型樹脂を重量比で95/5～70/30の範囲で含有する塗料を塗布・乾燥した層を設け、その層を平滑な成型面に押し当てた状態で電子線を照射してインク受容層を形成し、前記成型面から剥離するインクジェット記録用シートの製造方法であり、且つ前記顔料が非結晶性シリカ、アルミナ、炭ペーナイトから選ばれる少なくとも1種の顔料を含み、前記電子線硬化型樹脂が水性エマルジョンタイプの電子線硬化型樹脂を含有するインクジェット記録用シートの製造方法。

【0012】【7】 非結晶性シリカ、アルミナ、炭ペーナイトから選ばれる少なくとも1種の顔料と水性エマルジョンタイプの電子線硬化型樹脂を含有する塗料をシート状支持体に塗工後、乾燥処理により水を除去し、次にこの塗工層に平滑な成型面を押し当てた状態で電子線を照射し、前記平滑な成型面より剥離する【6】記載のインクジェット記録用シートの製造方法。

【8】 非結晶性シリカ、アルミナ、炭ペーナイトから選ばれる少なくとも1種の顔料と水性エマルジョンタイプの電子線硬化型樹脂を含有する塗料を平滑な成型面に

4

塗工後、乾燥処理により水を除去し、次にこの塗工層にシート状支持体を押し当てた状態で電子線を照射し、前記平滑な成型面より剥離する【6】記載のインクジェット記録用シートの製造方法。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明では、水性エマルジョンタイプの電子線硬化型樹脂を使用することにより、インク受容層塗料中に上記特定の顔料を比較的に多量に添加しても塗液が増粘し過ぎることがなく、疎水性の樹脂を使用した場合にも、高いインク吸収性が得られるばかりでなく、ポリビニルアルコールやポリビニルピロリドンのような親水性樹脂を使用した場合に比較して、耐水性の優れたインク受容層を製造することができる。また、樹脂の硬化処理が平滑な成型面上で行われるため、通常のキャスト方式では得られない強光沢平滑面を有するインクジェット記録用シートを得ることができるのである。

【0014】本発明に用いられる電子線硬化型樹脂としては、エチレン性不飽和結合を有するアクリレート系またはメタクリレート系のオリゴマーを使用することができる。特に限定するものではないが、例えばウレタンアクリレート、ウレタンメタクリレート、エポキシアクリレート、エポキシメタクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエステルメタクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリエーテルメタクリレート、メラミンアクリレート、メラミンメタクリレート等の各種アクリレート類、またはメタクリレート類、或いはこれらの共重合物等の電子線硬化型オリゴマーの水性エマルジョンを挙げることができる。これらの中でも分子内にエチレン性不飽和結合を2つ以下含むものがインク吸収性の点で好ましく、より好ましくは分子内にエチレン性不飽和結合を1つ含むものである。

【0015】更に必要に応じて電子線硬化型樹脂として、エチレングリコール系アクリレート、エチレングリコール系メタクリレート、アクリロイルモルフォリン、N-ビニルピロリドン等の電子線硬化型の水溶性モノマーを含有させることができる。これにより耐水性改良等の効果を得ることが出来る。また、耐水性が低下しない範囲、或いは本発明の効果を阻害しない範囲でポリビニルアルコールまたはその変性物、澱粉またはその変性物、ポリビニルピロリドン、カゼイン等の水溶性樹脂を含有させてもよい。

【0016】電子線硬化型樹脂の水性エマルジョンを含有するインク受容層塗料に、更に電子線硬化型の水溶性モノマーを含有させる場合、電子線硬化型樹脂の水性エマルジョンと電子線硬化型の水溶性モノマーの重量比は特に限定しないが、固形分（不揮発分）で、水性エマルジョンの電子線硬化型樹脂/電子線硬化型の水溶性モノマー＝100/70/0～30の範囲が好ましく、より好ましくは100/80/0～20である。電子線硬化型の水溶性モノマーの配合比が多いと電子線照射後の塗

(4)

特開平9-71035

5

工層の吸水性が低下し、水性インクの吸水性が劣る場合もある。

【0017】電子線硬化型樹脂（電子線硬化型樹脂の水溶性エマルジョンと電子線硬化型の水溶性モノマーを含む）と顔料の重量比は、顔料／電子線硬化型樹脂＝95／5～70／30の範囲であり、好ましくは95／5～75／25である。顔料の配合比率が95%を超えると、インク受容層の塗膜強度が低下するため好ましくない。逆に顔料の配合比率が70%未満では、インクの吸収性が低下する。

【0018】本発明では、インク受容層中に非結晶性シリカ、アルミナまたは珪ペーマイトを含有させる。これらの中で、非結晶性シリカはインク保持能力に優れるため好ましい。また安価でもある。これらのインク受容性顔料の平均粒径は0.01～10 μ mの範囲が好ましく、より好ましくは0.015～8 μ mである。平均粒径が小さい場合には、顔料の配合効果が不十分となる場合があり、逆に大きいと、画像の鮮明さが劣る場合もある。平均粒径は、例えば、コールターカウンター法で、積算重量割合50%に対応する粒径として求めることができる。

【0019】更に必要に応じて炭酸カルシウム、クレー、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、サチンホワイト、タルク、雲母、酸化亜鉛、水酸化アルミニウム、ゼオライト、ハイドロタルサイト、スメクタイト、燐酸カルシウム、珪酸カルシウム、焼成クレー等の白色顔料を配合してもよい。

【0020】支持体とインク受容層との間に下塗り層を設けることもできる。これによりインク受容層の密着性を改善でき、また支持体への塗液浸透性を小さく出来る。下塗り層は高分子材料を含み、特に限定せず例えば、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、ニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、メチルメタクリレート-ブタジエンゴム（MBR）、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキッド樹脂等の水性エマルジョンの他に、これらの共重合体の樹脂エマルジョンが使用できる。またこれらの高分子にカルボキシル基、カチオン性基等の官能基を導入したものも使用可能であり、ポリアクリル

アミド系樹脂、ポリビニルアセタール樹脂等も使用可能である。更に、顔料、樹脂誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール変性物、カゼイン、セルロース誘導体等の水溶性樹脂も使用可能である。これらの高分子材料は、必要に応じて2種以上を混合して使用することもできる。

【0021】下塗り層として、電子線の照射によって硬化可能な樹脂を使用することも可能であり、特に限定するものではないが、エチレン性不飽和結合を1つ有するモノマーとしては、N-ビニルピロリドン、アクリロニ

6

トリルあるいはその誘導体、スチレンあるいはその誘導体、アクリルアミド等のアミド基含有モノマー、ラウリル（メタ）アクリレートのような脂肪酸系アクリレートあるいはメタクリレート、ベンジルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルブリアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加物のアクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-フェノキシプロピルアクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、N、N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N、N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、3-フェノキシプロピルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート等のアクリレートまたはメタクリレート等を例示できる。

【0022】エチレン性不飽和結合を2つ有するモノマーとしては、例えばジビニルベンゼンまたはその誘導体、エチレングリコールあるいはプロピレングリコール鎖を有するジアクリレートまたはジメタクリレート、ヘキサジオールジ（メタ）アクリレートのような直鎖の炭化水素のジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート、変性ビスフェノールAのジアクリレート等を例示できる。これらエチレン性不飽和結合を1つあるいは2つ等有する化合物は、必要に応じて2種以上を混合して使用することもできる。

【0023】インク受容層と支持体の間に下塗り層を設ける場合には、下塗り層はインク受容層を設ける前に、支持体上に通常の塗工方法、例えば、バー、エアナイフ、ブレード、ロール、リップ、コンマ、スリットダイ等の塗工装置で塗工され、必要に応じて乾燥処理や電子線硬化処理が施される。下塗り層には、必要に応じて顔料を配合することも可能であり、例えば、非結晶性シリカ、アルミナ、珪ペーマイト、炭酸カルシウム、クレー、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、サチンホワイト、タルク、雲母、酸化亜鉛、水酸化アルミニウム、ゼオライト、ハイドロタルサイト、スメクタイト、燐酸カルシウム、珪酸カルシウム、焼成クレー等の白色顔料が使用可能である。

【0024】下塗り層の塗工量は、好ましくは1～15 g/m^2 、より好ましくは2～8 g/m^2 である。下塗り層の塗工量が少ないと、下塗り層の効果が十分に得られない場合もある。逆に、下塗り層の塗工量が多くなると効果はあたまうちになり、コスト上昇等の問題を生じる。

【0025】支持体としては、紙シート、白色フィルム、合成紙、ポリオレフィンラミネート紙等が使用できる。紙シートを支持体として使用する場合には、平滑度は高いほどよく、塗工タイプのアート紙あるいはキャストコート紙等が好ましい。支持体の坪量は50～300

(5)

特開平9-71035

7

g/m^2 が好ましい。支持体の坪量が小さいと、支持体の剛度が不足し、高線感も得られない。逆に、支持体の坪量が大きいと、得られるインクジェット記録シートが厚すぎ、プリンターの走行性が不良となる場合もある。

【0026】インク受容層中には、必要に応じて、第4級アンモニウム塩等を有するカチオン性樹脂を配合してもよい。これによりインクの耐水性を向上させることが出来る。カチオン性樹脂を含有させる場合の配合量は、顔料100重量部に対し0～50重量部が好ましく、より好ましくは5～40重量部である。カチオン性樹脂の配合量が多いと、インクの受容性が低下する場合もある。

【0027】インク受容層は支持体上あるいは平滑な成型面上に通常使用される塗工方法で塗工される。例えば、バー、エアナイフ、ブレード、ロール、リップ、コンマ、スリットダイ等の塗工方法が使用可能である。インク受容層の塗工量は特に限定しないが、10～50 g/m^2 程度、好ましくは15～40 g/m^2 である。インク受容層の塗工量が少ないと、受容層のインク吸収能力が不足し、ニジミ等の問題が生じる場合がある。逆に塗工量が多いと、高価な電子線硬化型樹脂を必要以上に使用することになり、硬化に必要な電子線の吸収線量が増加し、好ましくない。

【0028】本発明の好ましい態様ではインク受容層は平滑な成型面上に塗工された後乾燥され、次いで支持体を塗工層に圧着した状態で電子線照射により硬化処理され、次いで成型面から剥離される。平滑な成型面としては、ポリエステルのようなプラスチックフィルム、キャストドラム等を使用することができる。特に限定しないが、平滑な成型面の表面粗さ R_a は0.1 μm 以下が好ましい。別の態様ではインク受容層塗液は支持体に塗工後乾燥され、次いで平滑な成型面に圧着した状態で電子線を照射し硬化され、次いで成型面から剥離することで製造することも可能である。

【0029】電子線照射に使用する装置としては、例えば、エレクトロンカーテン方式、スキャニング方式等の装置を使用することができる。インク受容層は、100 kV以上の加速電圧、例えば100～300 kVの加速電圧で電子線照射することによって硬化する。硬化に必要な吸収線量は、塗工層上のフィルムを通して電子線を照射する場合には、通常、フィルム下のフィルムと接している塗工層表面の吸収線量が0.5～15 Mrad程度、好ましくは0.5～10 Mradとする。支持体を通して電子線を照射する場合には、支持体と接している塗工層表面の吸収線量が通常0.5～15 Mrad、好ましくは0.5～10 Mradの範囲である。吸収線量が小さいと硬化が不十分となり、耐水性が不足するばかりでなく、ブロッキング等の原因となる場合がある。逆に、吸収線量が多いと、樹脂の硬化が進み過ぎ、インク吸収性が低下し、支持体として紙シートや台紙を使用

8

したときに、シート強度が低下する場合がある。

【0030】インク受容層塗料には更に、必要に応じて滑剤、防敵剤、帯電防止剤、蛍光染料、有機有色顔料、離型剤等の助剤を必要に応じて適宜添加しても良い。必要に応じてpHコントロールを行っても良い。

【0031】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は勿論これらに限定されるものではない。尚、以下の実施例において、部および%は全て重量部および重量%である。

【0032】実施例1

ポリエチレンを両面に各々30 g/m^2 ラミネートしたポリエチレンラミネート紙(坪量200 g/m^2)の一面上に、電子線硬化型樹脂であるウレタンアクリレートオリゴマーの水性エマルジョン(京亜合成株式会社製、ネオタンUE、固形分50%)40部に、平均粒径3.5 μm の非結晶性シリカ(水沢化学株式会社製、ミズカシル)80部を混合し60%の濃度に調整した塗料を、メイヤーバーを用いて乾燥後の塗工量が25 g/m^2 になるように塗工し、乾燥後、該塗工層表面にポリエチレンテレフタレート(以下PET)フィルム(表面あらさ $R_a=0.02 \mu\text{m}$ 、厚さ70 μm 、商品名:ルミラー、東レ株式会社製)を圧着し、次いでPETフィルムの上から紙シートに向けて200 kVの加速電圧で、PETフィルム下の吸収線量が2 Mradになるように電子線を照射して塗工層を硬化後、塗工層からPETフィルムを剥離することにより、インクジェット記録用シートを作製した。

【0033】実施例2

坪量150 g/m^2 のポリエチレンラミネート紙の一面上に、ウレタンアクリレートオリゴマーの水性エマルジョン(京亜合成株式会社製、ネオタンUE、固形分50%)40部に、N-ビニルピロリドン5部および平均粒径8.5 μm の非結晶性シリカ(水沢化学株式会社製、ミズカシル)75部を混合し、60%の濃度に調整した塗料を、メイヤーバーを用いて乾燥後の塗工量が35 g/m^2 になるように塗工し、乾燥後、該塗工層表面にPETフィルム(表面あらさ $R_a=0.02 \mu\text{m}$ 、厚さ70 μm 、商品名:ルミラー、東レ株式会社製)を貼合せ、PETフィルムの上から紙シートに向けて200 kVの加速電圧で、フィルム下の吸収線量が3 Mradになるように電子線を照射して塗工層を硬化し、次いで塗工層からPETフィルムを剥離することにより、インクジェット記録用シートを作製した。

【0034】実施例3

坪量150 g/m^2 の前出のポリエチレンラミネート紙の一面上に、ウレタンアクリレートオリゴマーの水性エマルジョン(京亜合成株式会社製、ネオタンUE、固形分50%)40部に、平均粒径3.5 μm の非結晶性シリカ(水沢化学株式会社製、ミズカシル)80部を混合

(6)

特開平9-71035

9

し、60%の濃度に調整した塗料を、メイヤーバーを用いて乾燥後の塗工量が 25 g/m^2 になるように塗工し、乾燥後、塗工層表面にPETフィルムを貼合せ、PETフィルムの上から紙シートに向けて200kVの加速電圧で、フィルム下の吸収線量が4Mradになるように電子線を照射して塗工層を硬化し、次いで塗工層からPETフィルムを剥離することにより、インクジェット記録用シートを作製した。

【0035】実施例4

ポリエチレンラミネート紙の代わりに、坪量100g/m²の硫酸バリウム含有の白色PETフィルムを用いた以外は、実施例1の操作を繰り返して、インクジェット記録用シートを得た。

【0036】実施例5

ポリエチレンラミネート紙の代わりに、坪量128g/m²のキャストコート紙（新王子製紙株式会社製、OKエナメル）を使用し、光沢面に塗工した以外は、実施例1の操作を繰り返して、インクジェット記録用シートを得た。

【0037】実施例6

ポリエチレンラミネート紙の代わりに、坪量85g/m²の合成紙（王子油化合成紙株式会社製、FPG110）を使用した以外は、実施例1の操作を繰り返して、インクジェット記録用シートを得た。

【0038】実施例7

鏡面状の高平滑ドラム上（表面あらさRa=0.05μm）に、ウレタンアクリレートオリゴマーの水性エマルジョン（東亜合成株式会社製、ネオタンUE、固形分50%）40部に、平均粒径3.5μmの非結晶性シリカ（水沢化学株式会社製、ミズカシル）80部を混合し60%の濃度に調整した塗料を、乾燥後の塗工量が 25 g/m^2 になるように塗工し、乾燥後、塗工層表面にシート状支持体である坪量200g/m²のポリエチレンラミネート紙を貼合せ、次いでポリエチレンラミネート紙を通して300kVの加速電圧で、ポリエチレンラミネート紙下の吸収線量が2Mradになるように電子線を照射して塗工層を硬化後、塗工層を高平滑ドラムから剥離することにより、インクジェット記録用シートを作製した。

【0039】実施例8

顔料として平均粒径3.5μmの非結晶性シリカ（水沢化学株式会社製、ミズカシル）80部を、平均粒径3.5μmの非結晶性シリカ（水沢化学株式会社製、ミズカシル）70部と平均粒径2μmのアルミナ微粉末（住友化学株式会社製、AKP-G015）10部に置き換えた以外は同様にインク受容層を形成し、実施例6の操作を繰り返してインクジェット記録用シートを得た。

【0040】実施例9

電子線硬化型樹脂としてウレタンアクリレートオリゴマーの水性エマルジョン（荒川化学株式会社製、ニューフ

10

ロンティアWE、固形分40%）62.5部と、顔料として平均粒径1.5μmの非結晶性シリカ（水沢化学工業株式会社製、ミズカシル）75部を含有する塗液を使用した以外は、実施例1の操作を繰り返してインクジェット記録用シートを得た。

【0041】実施例10

支持体として実施例5で使用したキャストコート紙を使用し、支持体上に下塗り層として、ポリビニルアルコール（日本合成化学株式会社製、KL-05）を、乾燥塗工量で 2 g/m^2 塗工した以外は、実施例1の操作を繰り返してインクジェット記録用シートを得た。

【0042】実施例11

支持体として実施例5で使用したキャストコート紙を使用し、支持体上に下塗り層として、ポリビニルアルコール（日本合成化学株式会社製、KL-05）を、乾燥塗工量で 6 g/m^2 塗工した以外は、実施例1の操作を繰り返してインクジェット記録用シートを得た。

【0043】実施例12

支持体として実施例5で使用したキャストコート紙を使用し、支持体上に下塗り層として、電子線硬化型のウレタン系シアクリレートオリゴマー（荒川化学株式会社製、商品名：ビームセット505）と、ポリエチレングリコール系シアクリレートである二官能モノマー（東亜合成株式会社製、M240）を、ウレタン系シアクリレートオリゴマー／ポリエチレングリコール系シアクリレート二官能モノマー＝70/30の比率で混合後、メイヤーバーで 4 g/m^2 塗工し、次いで加速電圧180kVで1Mradの電子線を照射して樹脂を硬化した。

【0044】一方、鏡面状の高平滑ドラム上（表面あらさRa=0.05μm）に、ウレタンアクリレートオリゴマーの水性エマルジョン（東亜合成株式会社製、ネオタンUE、固形分50%）40部に、平均粒径3.5μmの非結晶性シリカ（水沢化学株式会社製、ミズカシル）80部を混合し60%の濃度に調整した塗料を、乾燥後の塗工量が 30 g/m^2 になるように塗工し、乾燥後、先に下塗り層を設けたキャストコート紙の下塗り層表面をこの塗工層表面に圧着させた状態でキャストコート紙の裏面から300kVの加速電圧で、下塗り層表面の吸収線量が3Mradの電子線を照射して塗工層を硬化した。次いで、塗工層を高平滑ドラムから剥離することにより、インクジェット記録用シートを作製した。

【0045】実施例13

顔料として、非結晶性シリカ80部に代えて平均粒径20～30nmのコロイダルシリカ（触媒化成株式会社製、商品名：カタロイドS150、固形分50%）40部と、平均粒径3.5μmの非結晶性シリカ（水沢化学株式会社製、ミズカシル）40部を使用した以外は、実施例1の操作を繰り返してインクジェット記録用シートを得た。

【0046】比較例1

11	(7) 特開平9-71035
<p>実施例1で使用したインク受容層塗液において顔料を全く配合せずウレタンアクリレートオリゴマーの水性エマルジョンをそのまま使用した以外は、実施例1の操作を繰り返した。</p>	<p>12 *シートを下記の試験方法で試験し、その品質を評価した。結果は表1に示す通りである。</p>
<p>【0047】比較例2 実施例1で使用した非結晶性シリカ80部の代わりに、カオリン（エンゲルハート社製、UW90）を80部使用した以外は、実施例1と同様に塗料を調製し、操作を繰り返した。</p>	<p>試験方法 （1）光沢度：JIS Z8741に示された方法で測定し、75度鏡面光沢度で評価した。</p>
<p>【0048】比較例3 インク受容層塗料の非結晶性シリカとウレタンアクリレートオリゴマーの乾燥状態での配合比を50/50にした以外は、実施例1の操作を繰り返した。</p>	<p>【0051】（2）インク吸収性：インクジェットプリンター（キヤノン社製、BJC820-1A）を用い、印字したインクが乾燥するまでの時間を測定した。評価は以下の5段階で行った。尚、乾燥したか否かは印字直後に上質紙（新王子製紙株式会社製、サンフラワー）を印字表面に押し当て、紙へのインクの転写の有無で判定した。</p>
<p>【0049】比較例4 電子線硬化型のウレタン系アクリレートオリゴマー（荏川化学株式会社製、ビームセット505）とポリエチレングリコール系アクリレートである二官能モノマー（東亜合成株式会社製、M240）をウレタン系アクリレートオリゴマー/ポリエチレングリコール系アクリレート二官能モノマー=70/30の比率で混合した混合液100部に、実施例1で使用した3.5μmの非結晶性シリカを混合したが、増粘のためシリカは25部しか配合できなかった。この塗液を使用し、以下の操作は実施例1を繰り返した。</p>	<p>5... 10秒未満 4... 10~20秒 3... 20~60秒 2... 60~120秒 1... 120秒以上 【0052】（3）混色によるインクのにじみ：インクジェットプリンター（キヤノン社製、BJC820-1A）を用い、グリーン系のベタ印字部分（シアンとイエローの2色のインクの重なり部分）のにじみ具合を官能評価した。評価は以下の5段階で行った。</p>
<p>【0050】比較例5 ウレタンアクリレートオリゴマーの水性エマルジョン（東亜合成株式会社製、ネオタンUE、固形分50%）40部の代わりに非電子線硬化型のアクリル系エマルジョン（住友化学工業株式会社製、S-3931、固形分39%）51.3部を使用し、電子線照射を行なわなかった以外は、実施例1の操作を繰り返した。</p>	<p>5... インクのにじみが無い 4... インクのにじみがほとんどない 3... インクのにじみが認められる 2... インクのにじみがやや大きい 1... インクのにじみが顕著である 【0053】（4）ドット形状および太り：インクジェットプリンター（キヤノン社製、BJC820-1A）を用い、記録の鮮明性を、印字したドットのドットの形状および太り具合をズームステレオスコープ（セナー）で50倍で観察し、評価した。評価は以下の5段階で行った。</p>
<p>比較例6 塗工層にPETフィルムを圧着しなかった以外は、実施例1の操作を繰り返した。各実施例、比較例で得られた*</p>	<p>5... ドット形状が真円であり、ドットの太りが小さい 4... ドット形状がほぼ円であり、ドットの太りが小さい 3... ドット形状、ドットの太りともに普通である 2... ドットの形状が不良であり、ドットの太りも大きい 1... ドット形状が極めて不良であり、ドットの太りも極めて大きい</p>
<p>【0054】（5）耐水性：シート表面に水滴を落とす。5秒後に布で拭き取った後の表面を、目視評価し ※</p>	<p>5... 表面は全く変化なく良好な光沢面を維持している 4... 表面はほとんど変化する 3... 表面にややくもりが認められるが、べたつき等はほとんどない 2... 表面に明らかなくもりやべたつきが認められる 1... 表面のくもりやべたつきが著しい</p>
<p>【0055】（6）表面強度：シートの表面強度をセロハンテープ（ニチバン 製）剥離試験で評価した。評価は官能評価で行い、以下の3段階で評価した。</p>	<p>2... 表面強度は普通である 1... 表面強度が弱い 【0056】 【表1】</p>

13

	先沢度 (%)	インク 吸収性	にじみ	インク 形状	耐水性	表面 強度
実施例1	93.3	5	5	5	5	2
2	92.4	5	5	5	5	2
3	92.8	5	5	5	5	2
4	94.5	5	5	5	5	2
5	92.1	5	5	5	5	2
6	94.1	5	5	5	5	2
7	96.6	5	5	5	5	2
8	95.8	5	5	5	5	2
9	93.6	5	5	5	5	2
10	91.2	5	5	5	5	3
11	90.6	5	5	5	5	3
12	92.9	5	5	5	5	3
13	94.0	5	5	5	5	2
比較例1	94.6	1	1	1	5	2
2	89.3	2	1	1	5	2
3	93.9	1	1	1	5	2
4	89.7	1	1	1	5	2
5	78.1	5	4	2	5	2
6	79.4	5	4	2	5	2

【0057】表1から明らかなように、各実施例で得られたインクジェット記録用シートは、極めて高い鏡面性を有し、しかも良好なインク吸収性、画像品質、耐水性を有している。

【0058】これに対し、比較例1で得られた記録用シートは、顔料を全く配合していないため、インクの吸収

(8)

特開平9-71035

14

性がなく、比較例2で得られた記録用シートも、顔料としてカオリンを含有させたためインク吸収性は劣る。比較例3で得られた記録用シートも、非結晶性シリカの配合率が低いため、インク吸収性は劣っていた。また比較例4で得られた記録用シートは、非結晶性シリカの配合率が低いためインク吸収性はほとんど無い。一方、比較例5で得られた記録用シートは、樹脂が電子線硬化型でないため、塗工層を高平滑成形面に押し当てた状態での樹脂の架橋による面の形成効果がなく、鏡面性を得ることができなかった。比較例6で得られた記録用シートは、高平滑成形面を使用していないため、鏡面性は得られない。

【0059】

【発明の効果】本発明に係わるインクジェット記録用シートは、鏡面状の高光沢面を有し、水性インクによるインクジェット方式のプリンターあるいはプロッターで記録を行った場合に、インク吸収性に優れ、ドット再現性が良好で、鮮明で高精細の高品位画像を高速でプリントすることができる。更に、支持体とインク受容層の間に下塗り層を設けることにより、高い表面強度を付与することが可能である。